

「量子効果等の物理現象」  
平成9年度採択研究代表者

讚井 浩平

(上智大学理工学部 教授)

## 「自己組織化量子閉じ込め構造に関する研究」

### 1. 研究実施の概要

本研究ではハロゲン化鉛系自己組織性化合物(ペロブスカイト型結晶)の特徴的な励起子非線形性に関して、フェムト秒レーザを用いた研究を行っている。これにより、大きな3次元非線形感受率と数ピコ秒程度の高速度応答速度を持つことを明らかにしており、この大きな非線形性の起源の解明、およびこれらの超高速光通信への可能性を示してきた。また、光物性評価と平行して、層状構造の新規構築法、および新規量子閉じ込め構造の合成、構造評価に関する研究を行い、材料の改善および新規物性の開拓を試みている。

### 2. 研究実施内容

#### 1) 量子閉じ込め構造における励起子物性

##### 1 - 1) 2 - 3次元結晶の励起子・励起子分子

これまでに、合成グループが開発した手法により作製した化学的安定性に優れた臭化鉛系2 - 3次元結晶を中心に、分光測定を行った。ここで、2 - 3次元結晶とは、2次元、3次元、及び、それらの境界領域の次元性を有する結晶を意味している。以前から報告しているとおり、境界領域の次元性は、無機半導体層の層厚を増減することにより実現した。臭化鉛を無機層に用いた2 - 3次元結晶、 $(\text{RNH}_3)_2\text{PbBr}_4$ (無機半導体層1層: monolayer)、 $(\text{RNH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{Br}_4$ (無機層2層: bilayer)、 $(\text{RNH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ (無機層3層: trilayer)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (3D)の結晶について電場変調分光と磁気光吸収測定を行うとともに、ヨウ化鉛系2次元結晶 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ について電場変調分光と二光子吸収分光測定を行った。臭化鉛系3次元結晶の磁気光吸収測定の結果から、この系の励起子が典型的な3次元ワニエ励起子であり、その束縛エネルギーが75meVとヨウ化鉛系3次元結晶の1.5倍になっていることがわかった。また、井戸層厚が減少するにともない、励起子束縛エネルギーが急速に大きくなること、いずれの層厚でも臭化鉛系はヨウ化鉛系よりも束縛エネルギーが大きいことが明らかとなった。ヨウ化鉛系と臭化鉛系の励起子の束縛エネルギーの違いは、主に誘電率の違いによるものである。また、磁気光吸収の結果と電場変調

分光の結果を比較することにより、井戸層厚が薄くなるにつれ励起子のキャラクターが3次元から2次元へと連続的に推移していくことが明確になった。

ヨウ化鉛系2次元結晶( $C_6H_{13}NH_3$ ) $PbI_4$ の電場変調分光と二光子励起スペクトルの測定によって、励起子のワニエ系列( $n=1, 2$ )とバンド端をはじめで分離することができた。その結果、1s励起子と2s(2p)励起子の束縛エネルギーの比が8:1であることが明らかとなった。この比は3次元ワニエ励起子のもの(4:1)よりもはるかに大きく、理想的2次元ワニエ励起子(9:1)に近く、このことから、この結晶の励起子がほぼ理想的な2次元ワニエ励起子であることがはじめて実証できた。また、ヨウ化鉛系2次元結晶( $C_6H_{13}NH_3$ ) $PbI_4$ の二光子吸収分光を行い、励起子分子二光子共鳴において顕著な二光子吸収が起こることをはじめて示した。これより、この2次元結晶における励起子分子の束縛エネルギーを正確に決定することができた。

#### 1 - 2) ハロゲン化鉛2次元ペロブスカイト化合物の励起子非線形

2次元系化合物( $C_6H_{13}NH_3$ ) $PbI_4$ について非線形分光を行い、励起子に起因する光非線形効果を調べた。昨年度は、非縮退四光波混合法という新しい手法を用いて、非線形性の起源についてより詳細な研究を行ったが、今年度はその解析を行った。測定により得られた非縮退四光波混合信号強度の入射エネルギー依存性の結果について、7準位モデルを用いた理論的解析を行い、非線形性の起源である、Phase Space Filling( $\nu$ ) Excitation Induced Dephasing( $\gamma_E$ )及び励起子分子の遷移双極子モーメント( $\mu_b$ )の値が、 $\nu=0.12$ ,  $\gamma_E/\gamma=3.0$ ,  $|\mu_b|^2/|\mu|^2=0.33$ となることを明らかにした。

#### 1 - 3) 2次元ペロブスカイト化合物の励起子スピン緩和

励起子分子への2光子吸収ポンプ・プローブ分光を行うことで、励起子のスピン緩和のダイナミクスを調べた。ポンプ光を励起子共鳴に合わせ、プローブ光を励起子分子への2光子吸収エネルギーの近傍に合わせて、フェムト秒領域での測定を行った。ポンプ光とプローブ光の遅延時間を0としたときに、ポンプ光とプローブ光を逆回りの円偏光にした場合にのみ、2.31eVに励起子分子への誘導吸収が見られた。これは励起子分子の全角運動量が0であることを意味しており、励起子非線形の解析で用いた7準位モデルの基底の取り方が正しいことを表している。

#### 1 - 4) 層状有機 - 無機ペロブスカイト型化合物の電子構造解析

層状有機 - 無機ペロブスカイト型化合物の励起子物性や光学的非線形性に関して、これまでに数多くの実験結果を蓄積してきた。これらについて、より詳細な理論的考察を深めるためには、同化合物の電子構造を正確に把握しておく必要がある。そこで、第一原理バンド計算と光電子分光測定とによる、当該物

質の電子構造解析に着手した。初めに、3D :  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ と2D :  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$  ( $X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) の電子構造を解析した。その結果、HOMOとLUMOの軌道の構成は、3D, 2Dともにほぼ同一であって、HOMOはPb-5sとX-pで、LUMOはPb-5pとX-sで、各々形成されていることが分かった。また、量子閉じ込め次元が3Dから2Dへと次元性が変化するに従い、バンドギャップエネルギーが大きくなるとともに、有効質量が増大することが確認できた。また、2次元の[001]方向への分散は零であり、2次元的な量子閉じ込め構造が実現されていることが明らかになった。

## 2) 自己組織化量子閉じ込め構造の創製

### 2 - 1) 新規低次元構造体の合成と構造解析

有機配位子にアルキルアンモニウム塩を用いた従来の2次元系化合物に対し、新たな有機配位子を用いることで、1次元、0次元系あるいはその他の次元性を有する数多くの有機-無機ハイブリッド化合物の作製が可能となった。例えば、有機配位子にピペラジンを用いることで、2つの臭化鉛  $[\text{PbBr}_6]^{2-}$  八面体が点を共有する0次元系構造が確認された。また、Gemini Surfactant誘導体を用いることで、 $\text{PbX}_6$ 八面体はその面と辺を共有して1次元的に連なる構造、あるいは3つの $\text{PbX}_6$ 八面体が集合した $\text{Pb}_3\text{X}_{10}$ ブロックが1次元的に連なる構造を取ることが、単結晶構造解析により明らかとなった。これらの化合物は、従来の2次元層状ペロブスカイト化合物の励起子吸収波長と比較して、より低波長域に吸収帯が認められることから、新規の量子閉じ込め構造が構築されたことが明らかとなった。

### 2 - 2) フッ素を有機層に含む新規ペロブスカイト化合物の合成

これまでの研究により、層状ペロブスカイト化合物中の励起子が有する大きな束縛エネルギーは、井戸層と障壁層の誘電率の差から生じる誘電率閉じ込め効果によると報告されている。そこで、従来のフェネチルアミンに対して誘電率の異なるフルオロフェネチルアミンを用いることで、層状ペロブスカイト化合物における誘電率閉じ込め効果を検討した。フルオロフェネチルアミンを用いた場合、その励起子吸収は非置換体に比べ短波長側にシフトし、著しい発光強度の増大が見られた。これは、有機配位子の誘電率が無機領域の励起子形成に影響を与えているためと考えられる。

## 3) 層状ペロブスカイト型化合物の新規構築法

### 3 - 1) 層状ペロブスカイト型化合物の放射線重合による新規半導体超格子の構築

本研究では、層状ペロブスカイト型化合物の自己組織性を活用した新たな展開として、層状ペロブスカイト型化合物の有機層に共役構造を導入することに

より、有機層を単なる障壁層ではなく、ある働きを示す能動層とした有機・無機半導体超格子の創製を試みた。まず、ジアセチレン結合を有するアミンを用いて、臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{C}\cdot\text{CC}\cdot\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3)_2\text{PbBr}$  (DAPbBr (n-m)) を作製し、このスピンコート膜に放射線照射を施すことによって、ポリジアセチレン構造の導入を試みた。その結果、重合性はジアセチレンアミン鎖長n、及びスペーサー長mにより異なり、DAPbBr (13-1)、DAPbBr (15-1) では、 $\gamma$ 線照射後、薄膜の赤色化が見られ、重合性が確認された。重合後のスペクトルでは、量子井戸構造に基づく380nm付近の吸収とともに、ポリジアセチレンの $\pi$ - $\pi$ 遷移に基づく吸収が550nm付近に生じており、 $\pi$ 共役系が有機層中に形成されていることが示された。この結果、放射線重合によって、二種類の半導体層が積層した、興味深い新規有機・無機半導体超格子構造の構築が可能となった。

### 3 - 2 ) Langmuir-Blodgett (LB) 法による層状ペロブスカイト有機 / 無機超格子の薄膜化

昨年度、臭化鉛系層状ペロブスカイト型化合物のLB膜化に成功した。本年度は、この手法をさらに他の層状ペロブスカイト化合物に応用した。その結果、臭化鉛系よりエネルギーギャップや励起子バンドのエネルギーの小さなヨウ化鉛系や強磁性など磁気的特性に興味を持たれる3d遷移金属系層状ペロブスカイトの薄膜化が可能であることを明らかにした。さらに、単純なアルキルアミンだけでなく発色団など機能性置換基を導入した有機アミンを用いても薄膜化が可能であることを明らかにした。今後、この技術を用い、無機層と有機層とを分子レベルで組み合わせ新しい機能を発現させるための材料設計および作製評価について検討する。

### 3 - 3 ) Self-Assembly法による層状ペロブスカイト有機 / 無機超格子の薄膜化

臭化鉛と1, 12-ドデカンジアンモニウム臭化水素酸塩の各THF溶液に石英基板を交互に浸漬するSelf-Assembly法により、臭化鉛系層状ペロブスカイト薄膜を作製した。基板を有機カチオン溶液に浸漬した1層目では吸光度に変化は見られないが、臭化鉛溶液に浸漬した2層目では330nmに臭化鉛に基づく極大吸収ピークが現れ、静電的相互作用により臭化鉛が吸着したことが明らかとなった。さらに有機カチオン溶液に浸漬すると、387nmに極大吸収ピークが現れ、無機領域の構造変化が認められた。この吸収波長は従来の臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物の励起子吸収帯と一致することから、Self-Assembly法により有機・無機層状ペロブスカイト薄膜の作製が可能であることが明らかとなった。

## 4 ) 層状ペロブスカイト型化合物のデバイス等への応用

### 4 - 1 ) カチオン混合による励起子発光の増強

ハロゲン化鉛系層状ペロブスカイトにおいて二価金属カチオンを混合することで室温での励起子発光強度が増大する現象を見出した。Cd<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>など比較的鉛二価カチオンと近いイオン半径を有するカチオンを20%程度混合することにより、室温での励起子発光強度が3 - 5倍増強されることが明らかとなった。また、臭化鉛系でもSn<sup>2+</sup>を混合することで励起子発光強度が約5倍増強することが確認されている。この増強効果の原理についてはまだ不明であるが、ハロゲン化鉛系層状ペロブスカイトを用いた室温での高効率発光デバイス実現への端緒を得ることができた。

#### 4 - 2 ) 臭化鉛系層状ペロブスカイト化合物薄膜のELデバイスへの応用

これまで臭化鉛系層状ペロブスカイトを用いたELデバイスでは効率の良い発光を得ることができなかった。今回、臭化鉛系層状ペロブスカイト薄膜を発光層として正孔輸送性銅フタロシアニンおよび電子輸送性オキサジアゾール誘導体薄膜とを組み合わせたダブルヘテロ構造EL素子化することで、効率良いキャリア注入および閉じ込めが可能になり、臭化鉛系層状ペロブスカイトの励起子に起因したEL発光の高効率化ができることを見出した。

#### 4 - 3 ) 有機・無機ペロブスカイト化合物薄膜の放射線検出法への適用

これまでの研究において、2次元ハロゲン化鉛ペロブスカイト型化合物(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbX<sub>4</sub>が、室温において、高い発光量子収率を有することが示され、さらに、この物質が耐放射線性に優れていることも明らかにされた。このような特性を利用した応用研究として、同化合物の放射線検出装置への応用を検討した。数MeVの高エネルギーイオンを同化合物に照射した結果、イオンによって誘起された励起子からの強い発光が観測された。さらに、ドーズ量の関数としての発光強度の減衰が指数関数的になることが分かり、この化合物がシンチレーターとしての実用可能性をもつことが明らかになった。

### 3 . 主な研究成果の発表 ( 論文発表 )

M. Era and S. Oka, "PbBr-based layered perovskite film using the Langmuir-Blodgett technique", *Thin Solid Films*, 376( 1-2 ), 232-235( 2000 )

M. Era, T. Ano and M. Noto, "Electroluminescent device using PbBr-based layered perovskite having a self-organized organic-inorganic quantum-well structure", *Novel Methods to Study Interfacial Layers*, ed. by R. Miller, Elsevier, Amsterdam, Chapter 12( 2001 )

M. Era, T. Tsutsui, K. Takehara, K. Isomura and H. Taniguchi, "Electroluminescent device with biphenylpyrazine derivative Eu salt LB film as a molecular-size emissive layer", *Thin Solid Films*, 363, 229-231( 2000 )

J. Ishi, H. Kunugita, K. Ema, T. Ban, and T. Kondo ; "Influence of exciton-exciton

interactions on frequency-mixing signals in a stable exciton-biexciton system", *Phys. Rev. B*, 63, 073303( 2001 )

J. Ishi, H. Kunugita, K. Ema, T. Ban, and T. Kondo ; "Time-to-space conversion of Tbits/s optical pulses using a self-organized quantum-well material", *Appl. Phys. Lett.*, 77, 3487-3489( 2000 )

T. Kobayashi, J. Hamazaki, M. Arakawa, H. Kunugita, K. Ema, K. Ochiai, M. Rikukawa, and K. Sanui ; "Self-trapped exciton dynamics in highly ordered and disordered films of polythiophene derivative", *Phys. Rev. B*, 62, 8580-8583( 2000 )

T. Kobayashi, J. Hamazaki, H. Kunugita, K. Ema, K. Ochiai, M. Rikukawa, and K. Sanui ; "Distribution of the effective conjugation length of polythiophene determined by its absorption and  $\chi(3)$  spectra", *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 9, 55-61( 2000 )

江馬一弘, "光信号の時間・空間変換", *光技術コンタクト*, 435, 719-726( 2000 )

Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui and K. Ishigure, "Organic/inorganic quantum confinement structures based on lead halide perovskites", *Nonlinear Optics*, 25, 449-454( 2000 )

Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui and K. Ishigure, "Structural and optical properties of some natural three- and lower dimensional layered perovskite-type compounds", *Nonlinear Optics*, 24, 57-62( 2000 )